

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭58-54085

⑬ Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和58年(1983)12月2日

C 01 B 33/18

7310-4G

発明の数 1

GB 2,049,641

(全5頁)

1

2

⑮ 二酸化ケイ素の製造方法

⑯ 特 願 昭54-159309

⑰ 出 願 昭54(1979)12月10日

⑱ 公 開 昭55-121911

⑲ 昭55(1980)9月19日

優先権主張 ⑳ 1979年3月13日㉑ 西ドイツ(D E)㉒ P 2909815.5

㉓ 発 明 者 ギュンテル・クラテル  
ドイツ連邦共和国ドラツハーベツ  
ケン・アルペン・ブリツクシュト  
ラーセ10

㉔ 発 明 者 ヴイルフリート・ラング  
ドイツ連邦共和国ズルツベルク・  
ゼンテイス・シュトラッセ2

㉕ 発 明 者 ステファン・ロスコツト  
ドイツ連邦共和国ケンブテンーザ  
ンクト・マング・ルートヴィツヒ  
シュトラッセ37

㉖ 出 願 人 ワツカーヘミー・ゲゼルシャフ  
ト・ミット・ベシユレンクテル・  
ハフツング  
ドイツ連邦共和国ミュンヘン22ブ  
リンツレーゲンテン・シュトラッ  
セ22

㉗ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外2名

㉘ 特許請求の範囲

1 一定に保たれた蒸気圧および一定温度(これ  
は次の段階の反応成分の混合まで保持される)で  
一定の液体ケイ素化合物含有状態でケイ素化合物  
を蒸発器内で蒸発し、遊離酸素含有ガスと混合し、  
このガス混合物を円錐状の供給口を通して燃焼室  
に配置し、この供給口のまわりのリング状スプレ  
ーノズルから遊離酸素含有ガスを送入し、かつ燃  
焼室を間接的強制冷却によつて冷却することから  
成る、ガス状可燃性ケイ素化合物と遊離酸素含有

ガスとの火炎中における反応によつて高分散性二  
酸化ケイ素を製造する方法において、ケイ素化合  
物を遊離酸素含有ガスおよび水蒸気と混合した後  
にケイ素化合物の燃焼を行なうこと、該遊離酸素  
含有ガスのうちの少くとも一部(これは燃焼室に  
供給される前に可燃性ガス状ケイ素化合物と混合  
される)をケイ素化合物との混合の前に100~  
700℃に加熱すること、および少なくともその  
一部を遅くとも水蒸気と同時に該ケイ素化合物に  
混合することを特徴とする方法。

2 遊離酸素含有ガスを先ず最初に150~400  
℃に加熱し、その一部をガス状の可燃性ケイ素化  
合物および水蒸気と混合し、他の一部を水蒸気と  
混合してリング状スプレーノズルを介して付加的  
に送風することを特徴とする、特許請求の範囲第  
1項記載の方法。

3 可燃性ケイ素化合物として約200℃までの  
沸点を有するものを用いることを特徴とする特許  
請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

発明の詳細な説明

ガス状または蒸発可能なケイ素化合物および場  
合によつては、水を生成して燃焼する他のケイ素  
化合物としてのガスと酸素との火炎の中での置換  
反応によつて、微粒状ケイ素化合物(高分散性ケ  
イ酸、無定形ケイ素)を製造することは公知であ  
る(例えば西ドイツ特許第900339号明細書、  
西ドイツ特許公開第2620737号公報、米国  
特許第2399687号明細書参照)。この場合に  
四塩化ケイ素を用いると満足すべき結果が得ら  
れるが、有機ケイ素化合物を原料として用いると  
しばしば有利である。今までは一般に、炭素によ  
つて汚染された、暗色の生成物が得られるにすぎ  
ず、これを阻止するために今までは、ケイ素と結  
合した有機基を含有する、特にハロゲンを含有す  
るケイ素化合物を用いる場合には、付加的に例え  
ば水素および炭化水素のような可燃性物質が共に  
用いられていた。

今回、高活性の微粒状二酸化ケイ素を高純度で製造する方法が発見されたが、この方法は、ガス状または蒸発可能な、場合によつてはSiに結合した有機基を含有する可燃性ケイ素化合物またはその混合物が、遊離の酸素を含有するガス特に空気と、他の可燃性ガスを添加することなく、火炎中で置換反応させるものである。

本発明の対象はガス状可燃性ケイ素化合物と、遊離の酸素を含有するガスとの火炎中における置換反応によつて高分散性二酸化ケイ素を製造する方法である。この方法は一定に保たれた蒸気圧および一定温度（これは次の段階の反応成分の混合まで保持される）で一定の液体ケイ素化合物含有状態でケイ素化合物を蒸発器内で蒸発し、遊離酸素含有ガスと混合し、このガス混合物を円錐状の供給口を通して燃焼室に配量し、この供給口のまわりのリング状スプレーノズルから遊離の酸素を含有するガスを送入しかつ燃焼室を間接的な強制冷却によつて冷却することから成る方法において、ケイ素化合物を遊離酸素含有ガスおよび水蒸気と混合した後にケイ素化合物の燃焼が遊離酸素含有ガスの少なくとも一部によつて行なわれるが、この場合に遊離酸素含有ガスを燃焼室に入れる前に可燃性ガス状ケイ素化合物と混合すること、このケイ素化合物との混合の前に100〜700℃に加熱すること、および少なくともこのガスの一部を遅くとも水蒸気と同時にケイ素化合物に加えることを特徴とする方法である。

本発明による方法によつて、燃焼して水を生成する可燃性物質の量を多量に節約できることは有利である。

可燃性ガス状ケイ素化合物および遊離酸素含有ガスに対して、反応室に供給する前に水蒸気を添加することが生成物にも、装置の運転期間にも不利な作用を及ぼさないことは画期的なことであり、特にバーナー口に沈降する二酸化ケイ素によつて円錐状供給口が阻害されないことも画期的なことである。

ガス状および／または気化し得る、可燃性ケイ素化合物としては、今までに公知の方法でガス状ケイ素化合物および場合によつては水を形成して燃焼する他のケイ素化合物としこのガスと、酸素との火炎中での置換反応による二酸化ケイ素の製造に、それ自体が可燃性であるならば、ガス状ま

たは蒸発し得るケイ素化合物として用いられ得るようなものが適している。

本発明による方法は特に、約200℃（常圧で）まで一般に分解しないで沸とうし得るような、可燃性ケイ素化合物またはその混合物を高純度の高分散性二酸化ケイ素に転化させる可能性を提供するものである。

本発明による方法に適した、このようなガス状および／または蒸発可能な可燃性ケイ素化合物は、例えばケイ素またはケイ素の合金と有機ハロゲン化合物、特に塩化メチルまたは塩化水素との反応（Miller-Rochow合成）によつて生成するようなものである。一般には、有機基および／または水素原子以外には他の置換基を有していないようなオルガノクロルシラン、水素化クロルシラン、シラン、および／または置換基と結合していないケイ素原子価が塩素、水素または有機基によつて占められているようなシラノールまたはシロキサンが用いられる。これらのガス状または蒸発可能なケイ素化合物の1部は望ましいものでないかあるいは生成量において他では用いられないものである。今まではこれらは全くまたは過剰量が、環境に不利であり、経済的にも望ましくないとして除去されていた。

これらのケイ素化合物は例えば、ケイ素またはケイ素合金と有機ハロゲン化合物または塩化水素との反応から生成物を蒸留分離する場合にも、一部の望ましくない副生成物として例えば初留物または留出物として発生する。この初留物または留出物はもはや分離する必要のないものであるとしても、本発明による方法に用いるためには、なるべく炭素のような固体物質を含まないものであるべきである。

本発明の方法に用いる適当なガス状または蒸発し得るケイ素化合物の例としては次のようなものである：シラン、ジシラン、トリシランおよびテトラシラン、トリクロルシラン、ジクロルシラン、クロルシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、メチルトリクロルシラン、ジメチルジクロルシラン、トリメチルクロルシラン、メチルクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラン、テトラメチルジシラン、ペンタメチルクロルシラン、トリメチルトリクロル

5

シラン、ジメチルテトラクロルジシラン、ならびに一般式  $C\ell(Si(CH_3)_2)_n$ ,  $n=2\sim$ 約6 で表わされるシラン、更にこれらと並んでジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、トリメチルシラノールも用いられる。しかしながら、個々に

または混合物としてメチルトリクロルシラン、トリクロルシランおよびテトラメチルシランを用いるのが望ましい。

本発明による方法に適した蒸発可能なまたはガス状の可燃性ケイ素化合物は、その蒸気圧が1.2

～2.2 パール、望ましくは1.4～2.0 パール(絶対圧)であるようなときに、蒸発する。

蒸気の温度は可燃性Si-化合物の混合物を用いた場合は、混合物の沸とう温度領域よりまたは使用した可燃性Si-化合物(複数の場合も)の沸点よりもせいぜい50℃高い、望ましくは20～35℃高いものである。可燃性Si-化合物(複数の場合も)のこの沸点は、他の酸素含有ガスとの混合が行なわれるまで保持される。この温度の保持を達成するためには、ケイ素化合物が蒸発する蒸発器と、火炎を発生するバーナーとの間の導管を少なくとも部分的には、熱の放出を防ぐための断熱材によつてまたはマントルによつてあるいは導管内部の電氣的加熱によつて所望の温度に保持することが合目的である。このマントル内の伝熱媒体としては例えば95～100℃の温度の熱湯または、過熱すると250℃にまでもなり得る水蒸気を用いられる。液状の可燃性ケイ素化合物をガス状の状態に転化させる蒸発器内の放熱面の加熱は、高熱液体、水蒸気によつてまたは電氣的に行なわれる。

遊離の酸素を含有するガスとしては、純粋物としての元素状酸素および少なくとも15容量%の酸素を含有するガス混合物として、特に空気を用いることができる。このような混合物に含まれる他のガスは、反応に対して不活性でなければならず、不活性なガスであることが望ましい。

遊離の酸素を含有するガスは他の反応成分を混合する前に、少なくとも100℃の温度に一般的には100～700℃の温度に、特に望ましくは150～400℃の温度に加熱する。各場合に温度は、ガス状可燃性ケイ素化合物の液化を阻止するような高さでなければならない。

反応に用いる水蒸気の温度は遊離の酸素を含有

6

するガスと全く同じ高さであることが合目的であるが、この温度の上下へ多少ずれることも可能である。しかしながら、水蒸気またはガス状可燃性ケイ素化合物の温度が下つて液体とならないような高さでなければならない。

ガス状可燃性ケイ素化合物、遊離の酸素を含有するガスおよび水蒸気はしばしば、すでにバーナーに属しているような装置部分で混合されるが、水蒸気は反応の初期に、遊離の酸素含有ガスまたはその1部と共にケイ素化合物に混合することができる。特に、ガス状可燃性ケイ素化合物、遊離の酸素含有ガスおよび水蒸気を同時に混合するのが望ましい；しかしながら後に挙げた2つを予め混合物としてから、ガス状可燃性ケイ素化合物に混合することもできる。

遊離の酸素を含有するガスは、全てのSi-H-および/またはSi-有機結合を酸化してSi-O-結合とし、また場合によつては存在する有機残基を完全に燃焼して、無色のガス状生成物にし得るような量で、用いられる。水蒸気は全ての他のSi-結合をSi-O-結合に加水分解するような量で、用いられる。

各ガス成分の量の比はあまり重要な意味を持っていないが、この量比によつて火炎温度を一般に望ましい範囲800～約1,400℃に調整することが可能である。

本発明による方法では、酸素は酸素の化学量論量に関して少なくとも5重量%の過剰量で用いるのが望ましく、一般には、10～50重量%の過剰量で十分である。

酸素および遊離の酸素を含有するガス混合物の化学量論量に関して、5～15重量%望ましくは10重量%の過剰量が更に反応室の供給口の囲りを囲繞しているリング状スプレーノズルから特別に供給される。

本発明の一つの好ましい実施態様によると付加的にリング状スプレーノズルから反応室に送風される遊離の酸素含有ガスも、100～700℃、特に150～400℃に加熱された後に水蒸気と混合される。この水蒸気は一般には酸素含有ガスと同じ温度を有しており、ガス状可燃性ケイ素化合物と遊離の酸素含有ガスと共に混合されて、反応室の円錐状の供給口を通して供給される。この場合に水蒸気量は化学量論的に必要な量に関して

約5~20重量%量で十分である。本発明による方法に適したバーナーは、例えば西ドイツ特許公開第2620737号公報に述べられているものである。このバーナーは可燃性ケイ素化合物、遊離の酸素含有ガスおよび水蒸気の混合物用の円錐型の供給口を有しており、この供給口の内径は一般には20~100mm、望ましくは約50~70mmである。この供給口を中心として付加的に遊離の酸素含有ガスおよび特にこのガスと水蒸気の混合物を供給するためのリング状スプレーノズルが圍繞しており、このノズルは約0.2~2.2mmの空隙を有するのが合目的である。

可燃性ケイ素化合物と高分散性ケイ酸との反応の際に発生する多量の熱の放出は、間接的な強制冷却によつて行なわれる。これは例えば水等による冷却マントルによつて、外部から燃焼室を冷却することによつて行なうことができる。燃焼室は遊離の酸素含有ガス、特に空気によつて冷却されるのが望ましいが、この空気は全体的または部分的に遊離の酸素含有ガスとして、必要に応じて更に加熱あるいは冷却して反応に用いることができる。

本発明によつて製造した二酸化ケイ素は一般に1マイクロメートル以下の粒度と、大ていは50~450 $\text{m}^2/\text{g}$ 、望ましくは100~400 $\text{m}^2/\text{g}$ のBET-面積を有している。これは一般に、今まで発熱的に得られていた微細な二酸化ケイ素が適していたあらゆる用途に適しており、例えば極性および非極性液体の濃厚化にならびに強化充填剤として、特にオルガノポリシロキサンエラストマーに用いられる。このオルガノポリシロキサンエラストマーとしては、過酸化物系化合物から成り熱によつて架橋される。云々ゆる1成分系または2成分系物質であり、室温で架橋するおよび脂肪族の多重結合へSi-に結合したHが堆積することによつて架橋するような物質が問題とされる。

次の実施例では、通常条件下で量を測定している：

#### 実施例 1

メチルトリクロルシラン25kg/時を2.5パール(絶対)の圧力による膜ポンプによつて蒸発器に送入する。この蒸発器は1.5パール(絶対)の水蒸気で加熱される、0.5 $\text{m}^2$ の広さの加熱面とも呼ばれる、放熱面を有している。水蒸気流はメチ

ルトリクロルシランの蒸発器内の蒸気圧によつて制御される調整器(Samson-調整器)によつて、液状オルガノシランの一定に保持された液面の高さとメチルトリクロルシランの1.5パール(絶対)の定常な圧力が保持されるように調節される。温度は約78℃である。

蒸発器とバーナーとの間の導管は、1.5パール(絶対)の圧力で水蒸気が流れるマントルによつて加熱されるが、更に温度を一定に保つように調整器が装備されている

バーナーの中で、メチルトリクロルシラン25kg/時と約200℃の空気100 $\text{m}^3$ /時と水蒸気約10kg/時とを混合し、この混合物を50mm空隙を有する円錐状供給口を通して、燃焼室に供給する。バーナー口は鋭角をなしており、薄壁である。

このバーナー口に対してH<sub>2</sub>O-蒸気に富んだ空気流8N $\text{m}^3$ /時を送入すると、これはバーナー口を圍繞する、0.5mmの空隙を有するリング状スプレーノズルから流出する。

直径60cm、長さ350cmを有する反応室は、5cm間隔で固定されているマントルによつて圍繞されている。この間隙を通して約20℃の空気800 $\text{m}^3$ /時が吸収される。マントルから排出後の空気(120℃、100 $\text{m}^3/\text{h}$ )は更に加熱した後、反応空気として用いられる。

バーナー口を流過する均質なガス混合物は燃焼され、バーナー口の下方の火炎の中で転化する。

1 $\mu\text{m}$ 以下の粒度およびBET法で測定して、188 $\text{m}^2/\text{g}$ の面積を有し、高度に透明で、高分散性二酸化ケイ素が得られる。

#### 実施例 2

メチルトリクロルシラン25kg/時の代りにトリクロルシラン22kg/時、空気100 $\text{m}^3$ /時の代りに空気90 $\text{m}^3$ /時を用いた以外は、実施例1で述べた作業方法をくり返した。

BET-面積395 $\text{m}^2/\text{g}$ を有する透明度の高い、高分散性二酸化ケイ素が得られた。

#### 実施例 3

メチルトリクロルシラン25kg/時の代りにメチルジクロルシラン25kg/時および空気100 $\text{m}^3$ /時の代りに空気130 $\text{m}^3$ /時を用いた点以外は、実施例1に述べた作業方法をくり返した。

BET-面積187 $\text{m}^2/\text{g}$ を有する高分散性二

酸化ケイ素が得られた。

#### 実施例 4

メチルトリクロルシラン 25 kg/時の代りにメチルトリクロルシラン 50 容量%+トリクロルシラン 50 容量%から成る混合物 25 kg/時、および空気 100 m<sup>3</sup>/時の代りに空気 64 m<sup>3</sup>/時を用いた点以外は、実施例 1 で述べた作業方法をくり返した。

BET-面積 278 m<sup>2</sup>/g を有する高分散性二酸化ケイ素が得られた。

#### 実施例 5

メチルトリクロルシラン 25 kg/時の代りに、塩化メチルから出発する Miller-Rochow-合成の粗生成物の蒸留の際に初留出物として得られた種々のケイ素化合物の混合物 25 kg/時を用いた点、蒸発器とそれに続く導管の温度が 60℃ 以上であり、1.8 パール（絶対）の蒸気圧に調整し、蒸発器と導管の加熱を電氣的に行なつた点、空気 100 m<sup>3</sup>/時の代りに 200℃ の温度を有する空気 110 m<sup>3</sup>/時を用いてかつ 150℃ の温度を有する水蒸気約 10 kg/時を用いた点、および空気 8 m<sup>3</sup>/時と約 140℃ の温度を有する水蒸気約 5 kg/時から成る混合物をリング状スプレーノズルから送風した点以外は、実施例 1 で述べた作業方法をくり返した。

可燃性ケイ素化合物の混合物は次のものからなる（ガスクロマトグラフィにより測定）：トリクロルシラン、メチルジクロルシラン、ジメチルクロルシラン、テトラメチルシラン、その他のシランならびに炭化水素。

BET-面積 154 m<sup>2</sup>/g を有する粒度 1 μm の二酸化ケイ素が得られた。

#### 実施例 6

初留出混合物 25 kg/時の代りに留出混合物 25 kg/時を用いた点、蒸発器およびそれに接続する導管の温度を 140℃ 以上にし、2.0 パール（絶対）の蒸気圧に調節した点、空気 110 m<sup>3</sup>/時の代りに 200℃ の温度を有する空気 110 m<sup>3</sup>/時を用いてかつ 150℃ の温度の H<sub>2</sub>O 蒸気約

20 kg/時を用いた点および空気 8 m<sup>3</sup>/時と約 120℃ の温度を有する H<sub>2</sub>O 蒸気約 5 kg/時との混合物をリング状スプレーノズルから送風する点以外は、実施例 5 で述べた作業方法をくり返した。

可燃性ケイ素化合物から成る混合物は次のものから成っている（ガスクロマトグラフィにより測定）：ジメチルジクロルシラン、エチルメチルジクロルシラン、テトラメチルジクロルシロキサン、ジメチルテトラクロルジシラン、他の揮発性ケイ素化合物ならびに炭化水素。

粒度 1 μm 以下および BET-面積 196 m<sup>2</sup>/g を有する二酸化ケイ素が得られた。

#### 比較例 1

実施例 6 において、燃焼に先き立ちケイ素化合物と混合する空気およびリング状スプレーノズルに吹き込む空気に水蒸気を添加しないで実施例 6 の操作を繰返した。80~110 m<sup>3</sup>/g の BET 面積を有する灰白色ないし灰色の石コウ状シリカが理論量の約 5~10% の収率で得られたが、大部分のシリカはサイクロンを通過してしまった。

#### 比較例 2

実施例 6 のリング状スプレーノズルに水蒸気を吹き込み比較例 1 の操作を繰返した。灰白色の石コウ状シリカが得られたが、比較例 1 と比較してその BET 表面は 150 m<sup>2</sup>/g に、またその収率は理論量の約 20% に僅かに増加した。

#### 比較例 3

実施例 6 のリング状スプレーノズルに吹き込む空気に水蒸気を添加しないで実施例 6 の操作を繰返した。約 180 m<sup>2</sup>/g の面積を有する無色のシリカが理論量の約 85% の収率で得られた。この製品は小麦粉状粒子の塊が存在していて充分満足なものではなかつた。

以上の実施例および比較例から、本発明によりリング状スプレーノズルから送入される遊離酸含有ガスに水蒸気を添加したときの優れた効果がわかる。

# 特許法第 6 4 条の規定による補正の掲載

昭和 5 1 年特許願第 8 2 0 3 8 号 ( 特公昭 6 0 - 3 4 4 9 4 号、昭 6 0 . 8 . 9 発行の特許公報 3 ( 1 ) - 2 5 [ 2 2 8 ] 号掲載 ) については特許法第 6 4 条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第 1 3 5 1 5 1 5 号

Int. Cl. 4  
C 01 B 31 / 10  
B 01 J 20 / 20

識別記号 庁内整理番号  
6750-4G  
7106-4G

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 炭化温度 4 0 0 ~ 9 0 0 ℃ の半成コークスを 1 % 以下の酸素と 1 % 以上の二酸化炭素を含む 7 0 0 ℃ 以上の不活性ガス中で予熱と一次賦活をおこない、ついで水蒸気を含む加熱ガス中で二次賦活することを特徴とする多孔質活性化コークスの製造方法」と補正する。
- 2 第 3 欄 2 5 ~ 2 6 行「本発明の . . . 処理により」を「本発明の特徴は二酸化炭素及び酸素含有ガスによる賦活と、水蒸気賦活による二段賦活処理により . . . 」と補正する。

昭和 5 4 年特許願第 1 5 9 3 0 9 号 ( 特公昭 5 8 - 5 4 0 8 5 号、昭 5 8 . 1 2 . 2 発行の特許公報 3 ( 1 ) - 3 9 [ 1 5 7 ] 号掲載 ) については特許法第 6 4 条の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

特許第 1 3 5 2 1 0 1 号

Int. Cl. 4  
C 01 B 33 / 18

識別記号 庁内整理番号  
6526-4G

記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 一定に保たれた蒸気圧および一定温度 ( これは次の段階の反応成分の混合まで保持される ) で一定の液体ケイ素化合物含有状態でケイ素化合物を蒸発器内で蒸発し、遊離酸素含有ガスと混合し、このガス混合物を円錐状の供給口を通して燃焼室に配量し、この供給口のまわりのリング状スプレーノズルから遊離酸素含有ガスを送入し、かつ燃焼室を間接的強制冷却によつて冷却することから成る、ガス状可燃性ケイ素化合物と遊離酸素含有ガスとの火炎中における反応によつて高分散性二酸化ケイ素を製造する方法において、ガス状可燃性ケイ素化合物を遊離酸素含有ガスおよび水蒸気と混合した後に該ケイ素化合物の燃焼を行なうこと、該遊離酸素含有ガスを先ず最初に 1 5 0 ~ 4 0 0 ℃ に加熱し、その一部をガス状の可燃性ケイ素化合物および水蒸気と混合して円錐状の供給口を通して燃焼室に供給し、他の一部を水蒸気と混合してリング状スプレーノズルを介して付加的に送入することを特徴とする方法。
- 2 可燃性ケイ素化合物として約 2 0 0 ℃ までの沸点を有するものを用いることを特徴とする特許請求の範囲第 1 項に記載の方法。」と補正する。